



AUSLEGESCHRIFT

1 193 671

Nummer: 1 193 671

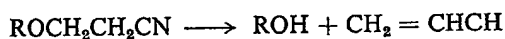
Aktenzeichen: U 8892 IV d/39 c

Anmeldetag: 26. April 1962

Auslegetag: 26. Mai 1965

1

Es ist bereits bekannt, Polycyanäthyläther von mehrwertigen Hydroxylverbindungen in Gegenwart von wasserfreiem Ammoniak mittels Ni- oder Co-Katalysatoren zu hydrieren. Ferner ist bekannt, daß β -Alkoxypropionitrile durch Alkali leicht an den Ätherbindungen gespalten werden können und in einigen Fällen auch thermisch:



spalten. Weiterhin wurde auch bereits die Spaltung der β -Alkoxypropionitrile während der katalytischen Reduktion zu den entsprechenden Aminen beobachtet:



Es ist auch bekannt, daß Wasser oder Alkohol, die in dem Hydrierungsmedium anwesend sein können, die Spaltung des Nitrils verursachen, und in einem Falle wurde angenommen, daß das aus dem Nitril hergestellte 3-Alkoxypropylamin basisch genug war, um selbst eine solche Spaltung zu bewirken.

Insbesondere tritt dieses Problem der Spaltung während der Hydrierung von cyanäthylierten Polyoxypropylverbindungen auf, wie z. B. bei den bis-cyanäthylierten Polypropylenglykolen, die ein Molekulargewicht zwischen 200 und 2100 besitzen. Die Hydrierung dieser Verbindungen über Nickelkatalysatoren führte unweigerlich zu einer merklichen Spaltung, wenn Lösungsmittel mitverwendet wurden, die leicht abspaltbare Protonen enthielten. Versuchte man die Hydrierung ohne Lösungsmittel oder mit einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie z. B. Cyclohexan, durchzuführen, so waren die Ergebnisse meist nicht zufriedenstellend, da nur eine sehr geringe Menge des Nitrils reduziert wurde. Außerdem war die Reinigung der 3-Aminopropylderivate der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von mehr als etwa 400 auf Grund der außerordentlich hohen Siedepunkte nicht durch Destillation zu bewirken, so daß der Bedarf an Verfahren, bei der eine Spaltung während der Reaktion gar nicht oder nur in sehr geringem Maße auftrat, immer größer wurde.

Es wurde nun gefunden, daß man Polyäther mit primären Aminogruppen durch Hydrierung von cyanäthylierten Derivaten von Polyoxypropylenverbindungen in Gegenwart von Nickel oder Kobalt enthaltenden Hydrierungskatalysatoren bei Temperaturen zwischen 75 und 150°C unter Druck herstellen kann, indem die Hydrierung in Gegenwart eines tertiären Amins oder eines heterocyclischen Amins, das ein

Verfahren zur Herstellung von Polyäthern mit primären Aminogruppen durch Hydrierung von cyanäthylierten Derivaten von Polyoxypropylenverbindungen

Anmelder:

Union Carbide Corporation, New York, N.Y.
(V. St. A.)

Vertreter:

Dr. W. Schalk, Dipl.-Ing. P. Wirth,
Dipl.-Ing. G. E. M. Dannenberg
und Dr. V. Schmied-Kowarzik, Patentanwälte,
Frankfurt/M., Große Eschenheimer Str. 39

Als Erfinder benannt:

Fedor Poppelsdorf, Charleston, W. Va.
(V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 2. Mai 1961 (107 060) --

2

Stickstoff enthält, an das kein Wasserstoffatom gebunden ist, durchgeführt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Spaltung praktisch vollständig vermieden werden, indem die Alkoxy-nitrile in Gegenwart von tertiären oder heterocyclischen Aminen vorzugsweise in Gegenwart von wasserfreiem Ammoniak hydriert werden. Es war in der Tat überraschend und unerwartet, daß durch die Amine die Spaltung verringert wurde, da die verwendeten Amine Basen sind, die eigentlich die Spaltung der Nitrile fördern müßten. Außerdem können die Alkoxy-nitrile bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wesentlich rascher hydriert werden, und der erforderliche Hydrierungsdruck ist niedriger als bei anderen Lösungsmittelsystemen. Das erfindungsgemäß erhaltene hydrierte Produkt ist praktisch farblos oder nur schwach gefärbt und daher im Handel verwertbar.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren durchgeführt, indem die cyanäthylierte Polyoxypropylverbindung in einem tertiären oder

heterocyclischen Amin gelöst wird, die Katalysatoren zugegeben werden und die Mischung dann hydriert wird. Das Aminreaktionsprodukt kann leicht durch Abfiltrieren des Katalysators und durch Verjagen des Lösungsmittels aus dem Filtrat gewonnen und isoliert werden. Vorzugsweise wird zusammen mit dem tertiären oder heterocyclischen Amin wasserfreies Ammoniak verwendet. Es wurde festgestellt, daß durch Mitverwendung von wasserfreiem Ammoniak zusammen mit einem Aminlösungsmittelsystem die Reinheit des erhaltenen Produktes noch weiter verbessert wird. Außerdem wurde durch Mitverwendung von wasserfreiem Ammoniak die Spaltung der Cyan-Verbindung fast vollständig vermieden und die Farbe des erhaltenen Produktes wesentlich verbessert.

Die Vorteile, die erzielt werden, wenn die Reaktion in Gegenwart eines tertiären oder heterocyclischen Amins durchgeführt wird, sind aus der nachstehenden Tabelle besonders deutlich ersichtlich, in der die Reduktion von α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylenglykol in tertiärem Butanol Reduktionen in Triäthylamin gegenübergestellt ist. Bei Verwendung des tertiären Amins war nicht nur die Reinheit des Produktes besser, sondern die Hydrierung schritt auch rascher bei niedrigerem Druck, etwa 70 kg/cm², fort. Der Unterschied zwischen den für den Gesamtbasengehalt und den primären Aminstickstoff angegebenen Werten ist der Maßstab für das anwesende sekundäre Amin, da nur Spuren des tertiären Amins in dem Produkt gefunden wurden.

Tabelle I

Herstellung von α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylenglykol durch Reduktion von α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylenglykol Wirkung des Lösungsmittels^{a)}

Beispiel	Lösungsmittel	Reaktions- temperatur	Hydrierungs- druck	Zur Aufnahme des Wasserstoffs benötigte Zeit in Minuten	Analyse des Produktes ^{b)}	
		°C	kg/cm ²		Gesamt- basengehalt Milliäqu./g	Primärer Amino- stickstoff ^{c)} Milliäqu./g
1	tert.-Butanol	120	70 bis 140	210	0,706	0,601
2	Triäthylamin	120	70 bis 140	75	0,758	0,652
3	Triäthylamin	120	70	52	0,738	0,580
4	tert.-Butanol	110	70 bis 140	85	0,152	0,141
5	Triäthylamin	110	70	45	0,707	0,600

a) Jeder Versuch wurde durchgeführt, indem eine Mischung aus gleichen Gewichtsmengen α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2131 und des genannten Lösungsmittels mit 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschickung, eines Nickel-auf-Kieselgur-Katalysators, der etwa 65 Gewichtsprozent Nickel enthält, hydriert wurde.

b) α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylenglykol besitzt einen berechneten Gesamtbasengehalt und Gehalt an primärem Aminostickstoff von 0,935 Milliäquivalenten pro Gramm.

c) Bestimmt gemäß dem Verfahren von F. E. Critchfield und J. B. Johnson aus *Anal. Chem.*, 29 S. 1174 (1957).

Aus den in Tabelle II aufgeführten Versuchsergebnissen geht deutlich der durch Mitverwendung von Ammoniak mit dem tertiären oder heterocyclischen Amin erzielte Vorteil hervor. Wird auf diese Weise vorgegangen, so wird die Hydrierungsgeschwindigkeit erhöht, und das erhaltene Produkt besitzt eine bessere

Farbe. Bei einem Hydrierungsdruck von 70 bis 140 kg/cm² wird die Farbe des Produktes von Gelb auf fast farblos verbessert. Bei einem Druck zwischen 66,5 und 70 kg/cm² ändert sich die Farbe des Produktes von Grün nach blaßstrohfarben.

Tabelle II

Herstellung von α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylenglykol durch Reduktion von α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylenglykol Wirkung von wasserfreiem Ammoniak^{a)}

Beispiel	Katalysator- konzentration in Gewichtsprozent	Hydrierungsdruck kg/cm ²	Zur Aufnahme des Wasserstoffs benötigte Zeit in Minuten	Analyse des Produktes ^{d)}	
				Gesamt- basengehalt Milliäqu./g	Primärer Amino- stickstoff ^{e)} Milliäqu./g
1	15,0	70 bis 140	75	0,758	0,652
2 (b)	13,3	70 bis 140	15	0,814	0,804
3	15,0	67 bis 70	52	0,738	0,580
4 (c)	12,9	67 bis 70	4	0,854	0,841

a) Bei jedem Versuch wurde eine Mischung aus gleichen Gewichtsmengen α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylenglykol mit einem Molekulargewicht von 2131 und Triäthylamin bei 120° C in Gegenwart eines Nickel-auf-Kieselgur-Katalysators hydriert.

b) Das wasserfreie Ammoniak wurde in einer Menge zugesetzt, die einem Viertel des Gewichtes der Cyan-Verbindung entsprach.

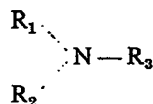
c) Das wasserfreie Ammoniak wurde in einer Menge zugesetzt, die einem Drittel des Gewichtes der Cyan-Verbindung entsprach.

d) α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylenglykol besitzt einen berechneten Gehalt an Gesamtbasis und primärem Aminostickstoff von 0,935 Milliäquivalenten pro Gramm.

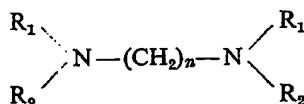
e) Bestimmt durch das Verfahren von F. E. Critchfield und J. B. Johnson aus *Anal. Chem.*, 29, S. 1174 (1957).

Erfindungsgemäß werden tertiäre Amine oder heterocyclische Amine, die Stickstoffatome enthalten, an die keine Wasserstoffatome gebunden sind, verwendet. Besonders bevorzugt werden Amine mit einem Siedepunkt unter 250°C bei atmosphärischem Druck, die nicht leicht einer hydrogenolytischen Spaltung unterliegen.

Als tertiäre Amine können die Verbindungen der folgenden Formeln verwendet werden:



oder



in denen n für eine ganze positive Zahl von 2 bis 6 und

R_1 , R_2 und R_3 für nicht substituierte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenylgruppen stehen, wobei jedoch die Amine nicht mehr als eine Phenylgruppe pro Molekül enthalten dürfen. In dem Molekül brauchen die Reste R nicht gleich zu sein.

Als heterocyclische Amine sind solche Verbindungen anwendbar, bei denen das Stickstoffatom den Teil eines gesättigten oder ungesättigten Ringsystems bildet und selbst keinen Wasserstoff enthält. Bevorzugt werden heterocyclische Amine mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Geeignete tertiäre und heterocyclische Amine sind z. B. Trimethylamin, Triäthylamin, Tripropylamin, 15 Tri-*n*-butylamin, Triamylamin, N,N,N',N' -Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N -Dimethylbutylamin, N,N -Dimethylamylamin, N,N -Dimethyläthylamin, N,N -Dimethylpropylamin, N,N -Diäthylpropylamin, N,N -Diäthylbutylamin, N,N -Dipropylbutylamin, 20 N,N -Dimethylcyclohexylamin, N,N -Diäthylcyclohexylamin, Pyridin, α -Picolin, 3,5-Lutidin, 2,4,6-Collidin oder N,N -Dimethylanilin. Besonders bevorzugt werden Triäthylamin und Pyridin.

Tabelle III zeigt die Auswirkungen der Art des verwendeten Amins auf die Reinheit des Produktes.

Tabelle III

Herstellung von α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylenglykol durch Reduktion von α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylenglykol

Auswirkung der Art des tertiären Amins auf die Reinheit des Produktes^{a)}

Beispiel	Amin	Zur Aufnahme des Wasserstoffs benötigte Zeit in Minuten	Analyse des Produktes ^{b)}	
			Gesamtbasengehalt Milliäqu./g	Primärer Aminostickstoff Milliäqu./g
1	N,N,N',N' -Tetramethyl-1,3-butandiamin	5	0,840	0,791
2	Tri- <i>n</i> -butylamin	30	0,925 (c)	0,751
3	Pyridin	18	0,857	0,838
4	N,N -Dimethylanilin	6	1,095 (d)	0,817
5	Triäthylamin	4	0,844	0,818

a) Jeder Versuch wurde durchgeführt, indem bei 120°C und einem Druck von 67 bis 70 kg/cm² eine Mischung aus gleichen Gewichtsmengen α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylenglykol mit einem Molekulargewicht von 2131 und dem Amin zusammen mit einem Nickel-auf-Kieselgur-Katalysator und wasserfreiem Ammoniak in Mengen von 30 bzw. 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Cyan-Verbindung, hydriert wurde.

b) α,ω -Bis-(2-aminopropyl)-poly-1,2-propylenglykol besitzt einen berechneten Gehalt an Gesamtbasis und primärem Aminostickstoff von 0,935 Milliäquivalenten pro Gramm.

c) Das Produkt enthielt 0,152 Milliäquivalente pro Gramm tertiäres Amin.

d) Das Produkt enthielt 0,266 Milliäquivalente pro Gramm tertiäres Amin.

Die Konzentration des Amins in dem Reaktionssystem ist nicht unbedingt entscheidend; sie muß nur ausreichen, um eine Spaltung der cyanäthylierten Verbindung während der Reduktion zu verhindern. Die niedrigste wirksame Konzentration des Amins liegt bei etwa 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Cyan-Verbindung. Bei geringerer Konzentration

trat eine außerordentlich starke Spaltung auf. Die obere Grenze der Aminkonzentration wird durch wirtschaftliche Erwägungen gezogen. Vorzugsweise wird jedoch mit einer Aminkonzentration von 10 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die Cyan-Verbindung, gearbeitet. In Tabelle IV sind die Auswirkungen der Aminkonzentration zusammengefaßt.

Tabelle IV

Herstellung von α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylenglykol durch Reduktion von α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylenglykol

Abhängigkeit der Reinheit des Produktes von dem Verhältnis des Triäthylamins zur Cyan-Verbindung^{a)}

Beispiel	Verhältnis von Triäthylamin zur Cyan-Verbindung in Gewichtsprozent	Analyse des Produktes ^{b)}	
		Gesamtbasengehalt Milliäqu./g	Primärer Aminostickstoff Milliäqu./g
1	50	0,854	0,841
2	10	0,831	0,812
3	5	0,750	0,738
4 (c)	0	0,710	0,698

^{a)} Jeder Versuch wurde durchgeführt, indem bei 120°C und einem Druck von 67 bis 70 kg/cm² eine Mischung aus α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylenglykol mit einem Molekulargewicht von 2131, wasserfreiem Ammoniak (in einer Menge von 25 Gewichtsprozent, bezogen auf die Cyan-Verbindung) und Nickel-auf-Kieselgur-Katalysator (in einer Menge von 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Cyan-Verbindung) hydriert wurde. Bei allen Versuchen, außer Beispiel 4, wurde Triäthylamin zugesetzt.

^{b)} α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylenglykol besitzt einen berechneten Gesamtgehalt an Base und primärem Aminostickstoff von 0,935 Milliäquivalenten pro Gramm.

^{c)} Beispiel 4 dient als Vergleichsbeispiel für den bekannten Stand der Technik und zeigt den technischen Fortschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem bekannten Verfahren.

Geeignete Nickel oder Kobalt enthaltende Hydrierungskatalysatoren sind Nickel, Raney-Nickel, auf einen Träger aufgebrachtes Nickel und Katalysatoren, die auf einen Träger aufgebrachtes Nickel enthalten, wie z. B. Nickel-auf-Kieselgur, Nickel-auf-3 Fullererde oder Nickel-auf-Ton. Bevorzugt verwendete Katalysatoren bestehen aus reduziertem und stabili-

siertem Nickel auf einem Kieselgurträger, insbesondere solche, die etwa 50 bis etwa 65 Gewichtsprozent Nickel enthalten. Kobalt-auf-Kieselgur konnte auch zur Reduktion der Cyan-Verbindungen verwendet werden, war jedoch weniger wirksam, benötigte längere Reaktionszeiten und lieferte ein Produkt mit geringerer Reinheit.

Tabelle V

Herstellung von α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylenglykol zur Reduktion von α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylenglykol

Auswirkung der Art des Katalysators auf die Hydrierung^{a)}

Bei- spiel	Katalysator	Hydrierungs- druck kg/cm ²	Zur Aufnahme des Wasserstoffs benötigte Zeit in Minuten	Analyse des Produktes ^{b)}	
				Gesamt- basengehalt Milliäqu./g	Primärer Amino- stickstoff Milliäqu./g
1	Raney-Nickel (b)	67 bis 70 (d)	10	0,931	0,912
2	Handelsüblicher Nickelkataly- sator (Girdler G-49A)	67 bis 70 (d)	5	0,854	0,841
3	Handelsüblicher Nickelkataly- sator (Girdler T-323) (c)	67 bis 70 (e)	45	0,712	0,678

^{a)} Jeder Versuch wurde durchgeführt, indem bei 120°C eine Mischung aus gleichen Gewichtsmengen α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylenglykol mit einem Molekulargewicht von 2131 und Triäthylamin sowie Katalysator (30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Cyan-Verbindung) hydriert wurde. Es wurde auch wasserfreier Ammoniak zugesetzt.

^{b)} Zuerst mit wasserfreiem Äthanol, dann mit Triäthylamin gewaschen.

^{c)} Kobalt-auf-Kieselgur; Co-Gehalt = 50 Gewichtsprozent, bezogen auf den Katalysator.

^{d)} Das wasserfreie Ammoniak wurde in einer Menge zugesetzt, die einem Drittel des Gewichtes der Cyan-Verbindung entsprach.

^{e)} Das wasserfreie Ammoniak wurde in einer Menge zugesetzt, die einem Viertel des Gewichtes der Cyan-Verbindung entsprach.

^{f)} α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylenglykol besitzt einen berechneten Gesamtgehalt an Base und primärem Aminostickstoff von 0,935 Milliäquivalenten pro Gramm.

Zur Reduktion können Katalysatorkonzentrationen von etwa 3 bis etwa 100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Cyan-Verbindung, verwendet werden. Um jedoch die größtmögliche Umwandlung in das Amin zu erzielen und ein Produkt herzustellen, das sehr rein ist, werden Katalysatorkonzentrationen von etwa 15 bis etwa 30 Gewichtsprozent bevorzugt. Konzentrationen, die oberhalb oder unterhalb des genannten Bereiches liegen, können auch verwendet werden, sind jedoch weniger geeignet. Da das Ausmaß

der Reduktion von der Art und der Konzentration des verwendeten Katalysators abhängt, sind die gewünschten Verfahrensbedingungen nicht unbedingt in allen Fällen gleich.

Obleich Reaktionstemperaturen zwischen 75 und 150°C angewendet werden können, wird die Hydrierung vorzugsweise zwischen etwa 110 und etwa 130°C, insbesondere zwischen etwa 115 und etwa 125°C, durchgeführt. Die Hydrierung schreitet zwar auch bei Temperaturen ober- oder unterhalb des genannten

Bereiches fort, führt jedoch meist zu Produkten mit geringerer Reinheit.

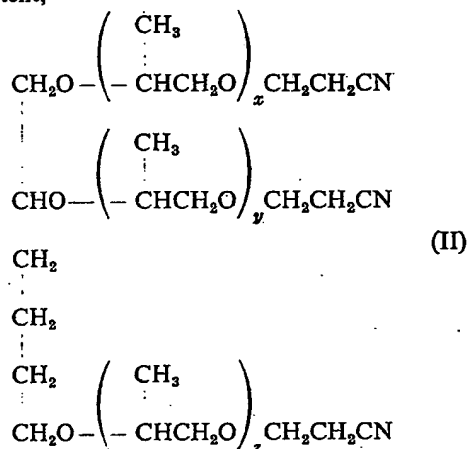
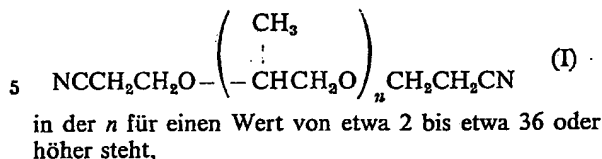
Um zufriedenstellende Ausbeuten an Polyoxypropylaminverbindungen mit annehmbarer Reinheit zu erzielen, werden Hydrierungsdrucke von mehr als 8,4 atü angewendet. Ein Druck von mehr als 35 kg/cm² und vorzugsweise von etwa 66,5 bis etwa 140 kg/cm² führt zu einer optimalen Umwandlung und zu sehr reinen Produkten. Die obere Grenze für den anzuwendenden Druck wird durch wirtschaftliche Erwägungen bestimmt.

Die tertiären oder heterocyclischen Amine können auch für sich allein verwendet werden; die Mitverwendung von wasserfreiem Ammoniak wird jedoch bevorzugt, da hierdurch eine optimale Umwandlung erzielt wird und die Spaltung praktisch vollständig verhindert wird, während gleichzeitig ein Produkt erhalten wird, das praktisch farblos oder nur sehr gering gefärbt ist. Die Konzentration des Ammoniaks hängt zum Teil von der Menge des anwesenden tertiären oder heterocyclischen Amins ab. Aus praktischen Gesichtspunkten ist jedoch eine Konzentration des wasserfreien Ammoniaks bis zu 33 Gewichtsprozent und vorzugsweise bis zu 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Cyan-Verbindung, geeignet. Wird die Hydrierung in bekannter Weise in Gegenwart von wasserfreiem Ammoniak, jedoch in Abwesenheit eines tertiären oder heterocyclischen Amins durchgeführt, so besitzt das erhaltene Produkt nur eine sehr geringe Reinheit, was auf eine mögliche Spaltung der Ätherbindung schließen läßt. Daher wird vorzugsweise das wasserfreie Ammoniak zusammen mit dem tertiären oder heterocyclischen Amin verwendet.

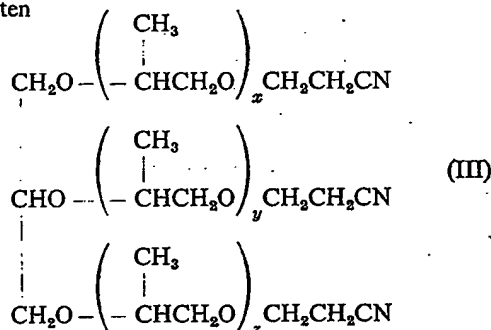
Die erfindungsgemäß verwendeten cyanäthylierten Produkte werden durch übliche Cyanäthylierung der geeigneten Hydroxyverbindungen mit Acrylnitril in Gegenwart eines basischen Katalysators hergestellt. Vor der Reduktion muß der verwendete basische Katalysator durch Zugabe einer äquivalenten Menge an Mineralsäure, wie z. B. Phosphorsäure, neutralisiert werden. Wird der basische Katalysator nicht ausgeschaltet, so tritt eine Spaltung des Nitrils ein.

Typische β -Alkoxypropionitrile, die erfindungsgemäß zu den entsprechenden primären Aminen hydriert werden können, sind z. B. die dicyanäthylierten Polypropylenglykole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen etwa 256 und etwa 2131, die tricyanäthylierten Polyoxypropyl-1,2,6-trihydroxyhexane, die tricyanäthylierten Polyoxypropylglycerine und die tricyanäthylierten Polyoxypropyl-1,1,3-tris-(4-hydroxyphenyl)-propane. Die obengenannten β -Alkoxypropionitrile können durch die nachstehenden

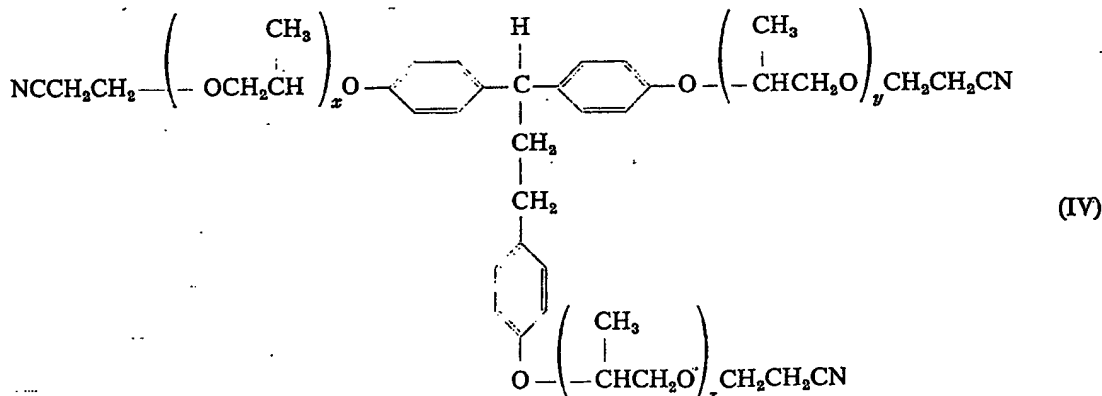
Formeln dargestellt werden:



in der die Summe von x , y und z etwa 80 beträgt. Diese tricyanäthylierten Polyoxypropyl-1,2,6-trihydroxyhexane werden durch Cyanäthylierung eines Triols mit einer Hydroxylzahl von 34, das durch Oxypropylierung von 1,2,6-Trihydroxyhexan hergestellt wurde, erhalten



in der die Summe von x , y und z etwa 48 beträgt. Diese tricyanäthylierten Polyoxypropylglycerine werden durch Cyanäthylierung eines Triols mit einer Hydroxylzahl von 56, das durch Oxypropylierung von Glycerin hergestellt wurde, erhalten. Andere Derivate können hergestellt werden, indem ein Triol mit einer Hydroxylzahl von 640, das durch Addition von etwa 6 Mol 1,2-Propylenoxyd an 1 Mol Glycerin erhalten wurde, cyanäthyliert wird.



in der die Summe von x , y und z etwa 6 beträgt. Diese Verbindungen werden durch Cyanäthylierung eines Triols mit einer Hydroxylzahl von 259, das durch Addition von etwa 6 Mol 1,2-Propylenoxyd an 1 Mol 1,1,3-Tris-(4-hydroxyphenyl)-propan erhalten wurde, hergestellt.

In der vorliegenden Beschreibung ist unter der Bezeichnung »Hydroxylzahl« die Anzahl an Milligramm Kaliumhydroxyd zu verstehen, die zur vollständigen Hydrolyse des aus 1 g der betreffenden Hydroxylverbindungen hergestellten Acetyl-¹⁰derivates benötigt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf alle cyanäthylierten Polyoxypropylenaddukte mehrwertiger Verbindungen angewendet werden. Auch die Propylenoxydeinheit der obigen Formeln ist nicht auf das dargestellte Isomere beschränkt.

Die entsprechenden 3-Aminopropyl-¹⁵derivate der genannten β -Alkoxypropionitrile sind neue Produkte. Derartige erfindungsgemäß hergestellte neue Produkte sind z. B. die α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylen-²⁰glykole mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 200 und etwa 2200, die Tris-(3-aminopropyl)-polyoxypropyl-1,2,6-trihydroxyhexane mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 467 und etwa 5000, die Tri-(3-aminopropyl)-polyoxypropylglycerine mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 425 und etwa 5000 und die Tri-(3-aminopropyl)-polyoxypropyl-1,1,3-tri-(4-hydroxyphenyl)-propane mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 425 und etwa 5000.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyoxypropylamine eignen sich als Komponenten zur Herstellung von Polyurethanelastomeren, Polyurethanschäumen, und als Komponenten zur Herstellung biegsamer und steifer Polyamidharze und als Epoxyharz-Härtungs-²⁵mittel.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung. Wenn nicht anders angegeben, stehen alle Prozentsätze für Gewichtsprozent.

Beispiel 1

Ein 3-l-Autoklav aus rostfreiem Stahl, der mit einer Rührvorrichtung versehen war, wurde mit 250 g α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylen-³⁰glykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2131 und einer 94%igen Reinheit, 250 g Triäthylamin und 75,0 g eines reduzierten und stabilisierten Nickel-auf-Kieselgur-Katalysators (65 Gewichtsprozent Nickel) beschickt.

Der freie Raum wurde mit Wasserstoff von Luft freigespült, worauf 62,5 g wasserfreies Ammoniak in den Autoklaven gegeben wurden und der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes durch Zugabe von Wasserstoff auf 21 kg/cm² erhöht wurde. Danach wurde die Mischung auf 120°C erhitzt und der Druck durch Zugabe von weiterem Wasserstoff auf 70 kg/cm² erhöht. Während der Reaktion wurde die Temperatur von 120°C und der Hydrierungsdruck von 66,5 bis 70 kg/cm² so lange, bis kein Wasserstoff mehr auf-³⁵genommen wurde, und anschließend weitere 30 Minuten aufrechterhalten.

Nachdem der Katalysator abfiltriert worden war, wurde das Reaktionsprodukt zuerst unter atmosphärischem Druck und dann bei Unterdruck und einer Temperatur von weniger als 100°C eingedampft, bis der Rückstand kein Gewicht mehr verlor. Das so erhaltene α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylen-

glykol besaß ein Molekulargewicht von etwa 2139 und war ein farbloses Öl mit schwachem Ammoniakgeruch. Das Produkt besaß eine Gesamtalkalinität von 0,854 Milliäquivalenten pro Gramm und enthielt 0,841 Milliäquivalente primären Aminostickstoff pro Gramm, bestimmt gemäß dem Verfahren von F. E. Critchfield und J. B. Johnson aus »Anal. Chem.«, 29, S. 1174 (1957).

Beispiel 2

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei jedoch die Menge des verwendeten Triäthylamins auf ein Zehntel des Gewichtes des α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylen-⁴⁰glykols herabgesetzt wurde. Das so erhaltene α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylen-⁴⁵glykol war ein farbloses Öl. Es hatte eine Gesamtalkalinität von 0,831 Milliäquivalenten pro Gramm und enthielt 0,812 Milliäquivalente primären Aminostickstoff pro Gramm.

Beispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde in Abwesenheit von wasserfreiem Ammoniak wiederholt. Das erhaltene α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylen-⁵⁰glykol war ein apfelgrünes Öl. Das Produkt hatte eine Gesamtalkalinität von 0,738 Milliäquivalenten pro Gramm und enthielt 0,580 Milliäquivalente primären Aminostickstoff pro Gramm.

Beispiel 4

Ein 3-l-Autoklav aus rostfreiem Stahl, der mit einer Rührvorrichtung versehen war, wurde mit 316 g α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylen-⁵⁵glykol mit einem Molekulargewicht von etwa 2135 und einer 94%igen Reinheit, 316 g Triäthylamin und 94,8 g handelsüblichem Raney-Nickel, das zuerst mit wasserfreiem Äthanol und dann mit Triäthylamin gewaschen worden war, beschickt. Der freie Raum wurde mit Wasserstoff von Luft freigespült, 106 g wasserfreies Ammoniak zugegeben und der Druck in dem Reaktionsgefäß durch Zugabe von Wasserstoff auf 21 kg/cm² erhöht. Die Mischung wurde dann auf 120°C erhitzt und der Druck durch Zugabe von weiterem Wasserstoff auf 70 kg/cm² erhöht. So lange, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, und anschließend weitere 30 Minuten wurde die Temperatur von 120°C und der Hydrierungsdruck von 66,5 bis 70 kg/cm² aufrechterhalten.

Nachdem der Katalysator abfiltriert worden war, wurde das Reaktionsprodukt zuerst bei atmosphärischem Druck und dann bei Unterdruck bei einer Temperatur unter 100°C so lange eingedampft, bis kein Gewichtsverlust des Rückstandes mehr auftrat. Das so erhaltene α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylen-⁶⁰glykol war ein praktisch farbloses Öl mit schwachem Ammoniakgeruch. Es hatte eine Gesamtalkalinität von 0,931 Milliäquivalenten pro Gramm und enthielt 0,912 Milliäquivalente primären Aminostickstoff pro Gramm.

Beispiel 5

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei jedoch an Stelle des Nickel-auf-Kieselgur-Katalysators eine gleiche Gewichtsmenge eines reduzierten und stabilisierten Kobalt-auf-Kieselgur-Katalysators, der etwa 50 Gewichtsprozent Kobalt enthielt, verwendet wurde. Das erhaltene α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylen-⁶⁵glykol war ein strohfarbnes

Öl mit einer Gesamtalkalinität von 0,712 Milliäquivalenten pro Gramm und einem Gehalt von 0,678 Milliäquivalenten primärem Aminostickstoff pro Gramm.

Beispiel 6

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei jedoch an Stelle des Triäthylamins eine gleiche Gewichtsmenge an Pyridin verwendet wurde. Das so erhaltene α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-propylen- glykol war ein blaßgelbes Öl. Das Produkt besaß eine Gesamtalkalinität von 0,857 Milliäquivalenten pro Gramm und enthielt pro Gramm 0,838 Milliäqui- valente primären Aminostickstoff.

Beispiel 7

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei jedoch an Stelle von Triäthylamin eine gleiche Gewichtsmenge an N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butan- diamin verwendet wurde. Das erhaltene α,ω -Bis- (3-aminopropyl)-poly-1,2-propylen glykol war ein blaß strohfarbenes Öl. Es besaß eine Gesamtalkalinität von 0,840 Milliäquivalenten pro Gramm und enthielt pro Gramm 0,791 Milliäquivalente primären Aminostick- stoff.

Beispiel 8

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei jedoch an Stelle von Triäthylamin eine gleiche Gewichtsmenge Tri-n-butylamin verwendet wurde. Das erhaltene α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly-1,2-pro- pylen glykol hatte ein Molekulargewicht von etwa 2139 und war ein blaßgelbes Öl. Es besaß eine Gesamt- alkalinität von 0,925 Milliäquivalenten pro Gramm und enthielt 0,751 Milliäquivalente primären Amino- stickstoff pro Gramm.

Beispiel 9

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei jedoch an Stelle von Triäthylamin eine gleiche Gewichtsmenge an N,N-Dimethylanilin verwendet wurde. Das erhaltene α,ω -Bis-(3-aminopropyl)-poly- 1,2-propylen glykol besaß ein Molekulargewicht von etwa 2139 und war ein blaß strohfarbenes Öl. Es hatte eine Gesamtalkalinität von 1,095 Milliäquivalenten pro Gramm und enthielt 0,817 Milliäquivalente primären Aminostickstoff pro Gramm.

Beispiel 10

Ein 3-l-Autoklav aus rostfreiem Stahl, der mit einer Rührvorrichtung versehen war, wurde mit 400 g α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylen glykol mit einem Molekulargewicht von etwa 256 und einer 94%igen Reinheit, 400 g Triäthylamin und 120 g eines reduzierten und stabilisierten Nickel-auf-Kiesel- gur-Katalysators (65 Gewichtsprozent Nickel) be- schickt. Der freie Raum wurde mit Wasserstoff von Luft freigespült, worauf 100 g wasserfreies Ammoniak zugegeben wurden und der Druck in dem Autoklav durch Zugabe von Wasserstoff auf 21 kg/cm² erhöht wurde. Danach wurde die Mischung auf 120°C erhitzt und der Druck durch Zuführung von weiterem Wasserstoff auf 70 kg/cm² erhöht. Die Temperatur von 120°C und der Hydrierungsdruck von 66,5 bis 70 kg/cm² wurden so lange, bis die Wasserstoffauf- nahme beendet war, und anschließend weitere 30 Mi- nuten aufrechterhalten.

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Reaktionsprodukt zuerst bei atmosphärischem Druck

und dann bei Unterdruck und bei einer Temperatur von weniger als 100°C so lange eingedampft, bis kein Gewichtsverlust des Rückstandes mehr festgestellt werden konnte. Das so erhaltene α,ω -Bis-(3-amino- propyl)-poly-1,2-propylen glykol besaß ein Molekular- gewicht von etwa 264 und war ein schwach grünes Öl mit leichtem Ammoniakgeruch. Das Produkt hatte eine Gesamtalkalinität von 6,94 Milliäquivalenten pro Gramm und enthielt 6,78 Milliäquivalente primären Aminostickstoff pro Gramm. Bezogen auf den Gehalt an primären Aminostickstoff besaß das Diamin eine Reinheit von 90,6%.

Beispiel 11

Gemäß dem Verfahren des Beispiels 10 wurde α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylen glykol mit einem Molekulargewicht von etwa 531 und einer 95%igen Reinheit hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Reaktionsprodukt zuerst bei atmosphärischem Druck und dann bei Unterdruck bei einer Temperatur unter 100°C so lange eingedampft, bis kein Gewichtsverlust des Rückstandes mehr fest- gestellt werden konnte. Das so erhaltene α,ω -Bis- (3-aminopropyl)-poly-1,2-propylen glykol besaß ein Molekulargewicht von etwa 539 und war ein blaß- gelbes Öl mit leichtem Ammoniakgeruch. Es hatte eine Gesamtalkalinität von 3,58 Milliäquivalenten pro Gramm und enthielt 3,53 Milliäquivalente primären Aminostickstoff pro Gramm. Bezogen auf den Gehalt an primärem Aminostickstoff hatte das Diamin eine Reinheit von 93,6%.

Beispiel 12

Gemäß dem Verfahren des Beispiels 10 wurde ein α,ω -Bis-(2-cyanäthyl)-poly-1,2-propylen glykol mit einem Molekulargewicht von 1131 und einer 96%igen Reinheit hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Reaktionsprodukt zuerst bei atmosphä- rischem Druck und dann bei Unterdruck und einer Temperatur von weniger als 100°C so lange ein- gedampft, bis kein Gewichtsverlust des Rückstandes mehr festgestellt wurde. Das so erhaltene α,ω -Bis- (3-aminopropyl)-poly-1,2-propylen glykol hatte ein Molekulargewicht von etwa 1139 und war ein blaß- gelbes Öl mit leichtem Ammoniakgeruch. Es hatte eine Gesamtalkalinität von 1,64 Milliäquivalenten pro Gramm und enthielt 1,54 Milliäquivalente primären Aminostickstoff pro Gramm. Das Diamin hatte eine Reinheit von 85,1%, bezogen auf den Gehalt an primären Aminostickstoff.

Beispiel 13

Gemäß dem Verfahren des Beispiels 10 wurde ein tricyanäthyliertes Polyoxypropyl-1,2,6-trihydroxy- hexan, das eine etwa 92%ige Reinheit aufwies und durch Cyanäthylierung eines Triols mit einer Hydroxyl- zahl von 34 erhalten wurde, welches durch Oxy- propylierung von 1,2,6-Trihydroxyhexan hergestellt worden war, hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Reaktionsprodukt zuerst bei atmosphärischem Druck und dann bei Unterdruck bei Temperaturen unter 100°C so lange eingedampft, bis kein Gewichtsverlust des Rückstandes mehr fest- gestellt wurde. Das so erhaltene Tris-(3-aminopropyl)- polyoxypropyl-1,2,6-trihydroxyhexan war ein fast farbloses Öl mit leichtem Ammoniakgeruch. Es besaß eine Gesamtalkalinität von 0,482 Milliäqui- valenten pro Gramm und enthielt pro Gramm

0,458 Milliäquivalente primären Aminostickstoff. Bezogen auf den Gehalt an Aminostickstoff besaß das Triamin eine Reinheit von 82,0%.

Beispiel 14

Gemäß dem Verfahren des Beispiels 10 wurde ein tricyanäthyliertes Polyoxypolyglycerin hydriert, das eine etwa 91%ige Reinheit besaß und durch Cyanäthylisierung eines Triols mit einer Hydroxylzahl von 56 erhalten wurde, das durch Oxypropylierung von Glycerin hergestellt worden war. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Reaktionsprodukt bei einer Temperatur von weniger als 100°C zuerst unter atmosphärischem Druck und dann bei Unterdruck so lange eingedampft, bis kein Gewichtsverlust des Rückstandes mehr festgestellt werden konnte. Das so erhaltene Tris-(3-aminopropyl)-polyoxypolyglycerin war ein praktisch farbloses Öl mit leichtem Ammoniakgeruch. Das Produkt hatte eine Gesamtalkalinität von 0,845 Milliäquivalenten pro Gramm und enthält 0,825 Milliäquivalente primären Aminostickstoff pro Gramm. Bezogen auf den Gehalt an Aminostickstoff besaß das Triamin eine Reinheit von 83,5%.

Beispiel 15

Gemäß dem Verfahren des Beispiels 10 wurde ein tricyanäthyliertes Polyoxypolyglycerin hydriert, das eine etwa 91%ige Reinheit aufwies und durch Cyanäthylisierung eines Triols mit einer Hydroxylzahl von 640 hergestellt worden war, welches durch Oxypropylierung von Glycerin erhalten worden war. Nach Entfernung des Katalysators durch Abfiltrieren wurde das Reaktionsprodukt bei einer Temperatur unter 100°C zuerst bei atmosphärischem Druck und dann bei Unterdruck so lange eingedampft, bis kein Gewichtsverlust des Rückstandes mehr festgestellt wurde. Das so erhaltene Tris-(3-aminopropyl)-polyoxypolyglycerin war ein gelbes Öl mit leichtem Ammoniakgeruch. Es hatte eine Gesamtalkalinität und einen Gehalt an primärem Aminostickstoff von 5,18 Milliäquivalenten pro Gramm. Bezogen auf den Gehalt an primärem Aminostickstoff besaß das Triamin eine Reinheit von 87,8%.

Beispiel 16

Gemäß dem Verfahren des Beispiels 10 wurde ein tricyanäthyliertes Polyoxypolypropyl-1,1,3-tris-(4-hydroxyphenyl)-propan hydriert, das durch Cyanäthylisierung eines Triols mit einer Hydroxylzahl von 259 erhalten wurde, welches durch Addition von etwa 6 Mol Propylenoxyd mit 1 Mol 1,1,3-Tris-(4-hydroxyphenyl)-propan hergestellt worden war. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Reaktionsprodukt bei weniger als 100°C zuerst unter atmosphärischem

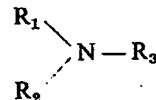
Druck und dann bei Unterdruck so lange eingedampft, bis kein Gewichtsverlust des Rückstandes mehr festgestellt wurde. Das so erhaltene Tris-(3-aminopropyl)-polyoxypolypropyl-1,1,3-tris-(4-hydroxyphenyl)-propan war ein hellbraunes Öl mit leichtem Ammoniakgeruch. Das Produkt besaß eine Gesamtalkalinität von 3,21 Milliäquivalenten pro Gramm und enthielt 3,14 Milliäquivalente primären Aminostickstoff pro Gramm. Bezogen auf den Gehalt an primärem Aminostickstoff besaß das Triamin eine Reinheit von 81,6%.

Patentansprüche:

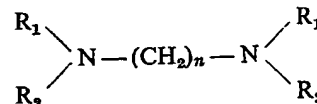
1. Verfahren zur Herstellung von Polyäthern mit primären Aminogruppen durch Hydrierung von cyanäthylierten Derivaten von Polyoxypolypropylenverbindungen in Gegenwart von Nickel oder Kobalt enthaltenden Hydrierungskatalysatoren bei Temperaturen zwischen 75 und 150°C unter Druck, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in Gegenwart eines tertiären Amins oder eines heterocyclischen Amins, das ein Stickstoffatom enthält, an das kein Wasserstoffatom gebunden ist, durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Hydrierung in an sich bekannter Weise noch wasserfreies Ammoniak mitverwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Amine Verbindungen der Formeln



oder



in denen R_1 , R_2 und R_3 gleiche oder ungleiche nicht substituierte Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen oder nicht mehr als einen Phenylrest pro Molekül bedeuten, verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Amin Triäthylamin oder Pyridin verwendet wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:

USA.-Patentschrift Nr. 2 178 523;

Houben — Weyl, »Methoden der organischen Chemie«, Bd. XI, 1, Stuttgart 1957, S. 561, letzter Absatz, bis S. 562, letzter Absatz.